

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Geologie, Praktická geobiologie



Petra Venhauerová

**Variace izotopů stříbra na vybraných přírodních a
archeologických vzorcích, metodický přístup**

**Variation of isotopic composition in selected natural
and archeological samples, methodical approach**

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jakub Trubač, Ph.D.

Praha 2017

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Praha 15. 5. 2017

podpis:

Děkuji svému školiteli RNDr. Jakubovi Trubačovi, Ph.D. za trpělivost při konzultacích, cenné rady a poskytnutí potřebné literatury. Dále bych chtěla také poděkovat za pomoc doc. Mgr. Petrovi Drahotovi, Ph.D., Bc. Markovi Tuhému, Mgr. Viktorovi Goliáši, Ph.D., doc. RNDr. Ladislavovi Strnadovi, Ph.D. a paní Marii Fayadové. V neposlední řadě Přírodovědecké fakultě a Centru výzkumu stabilních a radiogenních izotopů.

Obsah

Seznam tabulek a obrázků	6
Seznam zkratk.....	6
Abstrakt	7
Abstract.....	8
1 Úvod.....	9
2 Základní historický přehled	10
2.1 Výskyt stříbra	11
2.2 Základní fyzikálně-chemické vlastnosti stříbra	11
2.3 Stříbro a jeho izotopy	12
2.3.1 Využití poměrů izotopů stříbra	13
3 Metodika	14
3.1 Výběr vzorků	14
3.2 Homogenizace vzorků	15
3.3 Rentgenová difrakční analýza	15
3.4 Rozpuštění vzorků	15
3.5 Optická mikroskopie.....	16
3.6 Stanovení koncentrace stříbra.....	16
3.7 Chromatografická separace	17
3.8 MC-ICP-MS	18
3.8.1 Měření izotopů stříbra na MC-ICP-MS	19
4 Výsledky	21
4.1 Výsledky měření vzorků na rentgenové difrakci.....	21
4.2 Mikroskopie.....	22
4.3 Stanovení koncentrací stříbra ve vzorcích.....	22
4.4 Určení izotopových poměrů stříbra	23
5 Diskuze	25
6 Závěr	29
Seznam použité literatury	31

Přílohy	34
I. Naměřená data z RTG: vzorek PAg1 – 1	34
II. Naměřená data z RTG: vzorek PDY1 – 2	35
III. Naměřená data z RTG: vzorek PGA1 – 3	36
IV. Naměřená data z RTG: vzorek PZS2 – 5	37
V. Naměřená data z RTG: vzorek PST1 – 4	38
VI. Naměřená data z RTG: vzorek PZS1 – 6	39

Seznam tabulek a obrázků

Tabulka 1: Vlastnosti stříbra převzaty podle (Heslop and Jones, 1982)	12
Tabulka 2: Seznam vzorků	15
Tabulka 3: Navážky jednotlivých vzorků před rozpouštěním	16
Tabulka 4: Výsledky z RTG.....	22
Tabulka 5: Stanovení obsahu Ag a dalších prvků pomocí kvadrupólového ICP-MS (koncentrace v ppm)	23
Tabulka 6: Výsledky měření izotopů stříbra na MC-ICP-MS (Neptune)	24
Obrázek 1: Čištění kolon před samotnou separací (zdroj: Petra Venhauerová)	18
Obrázek 2: (a) Přehled celé vnitřní soustavy MC-ICP-MS od introdukční části přes extrakční čočky, statický magnet a detekční část. (b) Vnější pohled na MC-ICP-MS (ThermoScientific, 2011).....	19
Obrázek 3: Zobrazení naměřených poměrů izotopů $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$	24
Obrázek 4: Rozložení poměrů izotopů $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ v horninách (A) a mincích (B)	26
Obrázek 5: Zastoupení izotopů stříbra (Hauri et al., 2000; Woodland et al., 2005; Chugaev and Chernyshev, 2012)	26
Obrázek 6: Rozložení oppidálního osídlení na našem území v 2.-1. století BC (Danielisová, 2017).....	28

Seznam zkratk

AgNPs – silver nanoparticles

BC – before Christ (před Kristem)

DIW – de-ionized water (deionizovaná voda)

ICP-MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

MC-ICP-MS – Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

NIST – National Institute of Standards and Technology (Národní institut standardů a technologie)

ppm – parts per million (jedna miliontina celku)

RTG – rentgenová difrakční analýza

SRM – Standard Reference Material (Standardní referenční materiál)

Abstrakt

Práce se zaměřuje na vypracování metodických postupů pro stanovování poměrů izotopů stříbra pomocí hmotnostního spektrometru se statickým magnetickým polem a ionizací indukčně vázaného plazmatu (MC-ICP-MS) v Centru stabilních a radiogenních izotopů na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy. V práci je proto podrobně popsána metodika přípravy vzorků pro chromatografickou separaci a podmínky jejich následného měření. K měření izotopových poměrů $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ stříbra v jednotlivých vzorcích jsou použity přírodní vzorky hornin z různých lokalit ložisek zlata a stříbra v České republice a Polsku. Dále archeologické nálezy úlomků stříbrných mincí z našeho území.

Cílem této práce je zjistit, zdali existuje variace izotopů stříbra jak ve vybraných přírodních vzorcích z různých lokalit, tak i archeologických ekvivalentech. Změřené hodnoty jsou dále korelovány s již publikovanými podobnými přírodními, či archeologickými vzorky. Získaná data v této práci mohou být následně využita k interpretaci geologických procesů (např. fyzikálně-chemická frakcionace během tvoření rud) nebo k identifikaci zdrojových lokalit mincí či dalších archeologických nálezů (např. stříbrné ozdoby). Získané poznatky z této práce poslouží k vylepšení současné metodiky měření izotopů stříbra, tj. zlepšení kalibrace standardu a vyladění stability signálu.

Klíčová slova: izotopy stříbra, stříbro, poměry, MC-ICP-MS, arzenopyrit

Abstract

This thesis is focused on elaboration of the methodical approaches for determination silver isotope ratios by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) from Centrum of stable and radiogenic isotopes on Science Faculty on Charles University. Therefore, this thesis describes in detail methodology of chromatographic separation and conditions of further measurement. For analysis of isotopic ratios $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ in individual samples are used natural samples of various silver and gold deposits in Czech Republic and Poland. Also, archeological findings of fractures of silver coins from our country.

The aim of this work is to find out if there is a variability among this two types of samples. Measured values are further correlated with already published works specialized on similar types of natural and archeological samples. The obtained values could be used for an interpretation of geological processes (e. g. physicochemical fractionation during ore forming processes) or as an identification source of the origin of coins and other archeological findings (e. g. silver ornaments). Gained knowledge of this work will help improve contemporary methodology in measurement of silver isotopes, such as standard calibration and tuning the stability of a signal.

Key words: isotopes of silver, silver, ratio, MC-ICP-MS, arsenopyrite

1 Úvod

Současné poznatky a výzkum v rámci izotopů stříbra se zaměřuje především na analýzu meteoritů a hornin. Ale začínají se objevovat i práce analyzující široké spektrum jiných vzorků. Například kanadský výzkumný tým (Luo et al., 2010), popsal univerzální metodiku pro měření stříbrných izotopů v enviromentálních vzorcích. Měřit se poměry Ag izotopů dají například i v rybích játrech, svalech skotu nebo játrech prasat (Junk et al., 2016). Dalším směrem, kterým se analýza izotopových poměrů ubírá je měření archeologických nálezů mincí. Díky tomu je například možné zjistit směry odkud byl financován Řím během Druhé punské války a jak se měnilo rozložení sil (Albarède et al., 2016).

Tématem této práce je stanovit izotopické poměry stříbra v přírodních a archeologických vzorcích. Přírodní vzorky pocházející z ložisek zlata a stříbra (minerály stříbra či zlato s příměsí stříbra), kde poměry izotopů stříbra jsou ovlivňovány frakcionací během geologických procesů (např. frakční krystalizace, cirkulace hydrotermálních roztoků). Díky tomuto jevu lze odvozovat genezi ložisek. Naopak archeologické nálezy v této práci představují úlomky Bójských mincí z doby laténské, konkrétně 180–70 BC, a díky znalosti poměrů izotopů stříbra lze odhadnout, kde se nacházela lokalita zdrojové suroviny pro výrobu mincí nebo sledovat migraci obyvatel.

První část této práce je teoretická. Jsou v ní shrnuty poznatky o obecných chemicko-fyzikálních vlastnostech stříbra a jeho historii. Jsou zde popsány dosavadní poznatky o stabilních i radiogenních izotopech stříbra. Dále k čemu lze využít, na základě dosavadních vědeckých poznatků, stanovování izotopických poměrů a v jaké matrix se dají měřit.

V druhé části je popsána detailní metodika, která byla použita pro zjištění izotopických poměrů vybraných vzorků. Od homogenizace, přes doplňková měření na rentgenové difrakční analýze (RTG) a kvadrupólovém hmotnostním spektrometru (ICP-MS) až po určení izotopických poměrů jednotlivých vzorků pomocí Neptunu (MC-ICP-MS). Na závěr jsou uvedeny výsledky a hypotézy, které byly z takto získaných dat vyvozeny.

2 Základní historický přehled

První objevení stříbra můžeme datovat podle Boyla (1968) do starověku. Zmínky o něm se objevují v četných antických rukopisech. Stříbrem byly zdobeny i hrobky faraónů nebo například zdi Chaldejského chrámu v Eufratu. O pět set let dříve, okolo roku 3500 před naším letopočtem (BC), se poprvé objevuje zmínka o hodnotě stříbra, a to v kodexu faraóna Meniho, kterému je podle egyptské legendy přisuzováno sjednocení Horního a Dolního Egypta. Jeho hodnota byla porovnávána ve vztahu ke zlatu. Jeden díl zlata se rovnal dvěma a půl dílům stříbra. S velkou pravděpodobností byly stříbro i zlato využívány jako mincovní kovy ve všech zemích mezi Indem a Nilem už okolo roku 1000 BC.

V průběhu historie docházelo k zdokonalování způsobu získávání a zpracování stříbra. V antice a středověku se stříbro získávalo například kupelací, což je proces, kdy se do pece vhání vzduch a dochází k oxidaci olova, zatímco stříbro za daných podmínek neoxiduje a zůstává nabohaceno ve zbytku taveniny (Vaněk and Velebil, 2007). O získávání stříbra tímto způsobem se objevuje zmínka ve spise o zeměpisu od řeckého filosofa Straba z přelomu letopočtu (Boyle, 1968). Dalším způsobem je separace stříbra a zlata pomocí kyseliny dusičné. První zmínka o této metodě pochází nejspíše ze 13. století z prací muslimských alchymistů. Později bylo stříbro získáváno pomocí rtuti, procesem tzv. amalgamace. V současnosti se stříbro získává hlavně kyanidací a elektrolýzou.

V minulosti bylo stříbro důležitým platidlem. Etymologie slova dolar pochází ze stříbrného Jáchymovského tolaru (*Joachimsthaler*), který byl ražen už počátkem 16. století (Boyle, 1968). V 19. století platil v mnoha zemích stříbrný standard, kdy bankovky byly stoprocentně kryty stříbrem. Jednotky používané při vážení stříbra i dalších drahých kovů se nazývají trojské unce. Jedna trojská unce odpovídá 31,1034768 gramu. V případě stříbra se používají ingoty i o váze 10 a 100 uncí. V minulém století se poměr zlata a stříbra ustálil na 1:100.

V dnešní době má stříbro široké pole uplatnění od elektrotechniky, přes vyvolávání fotografií až po zdravotnictví, kde je využíváno jeho antimikrobiálních nebo fungicidních účinků. Je přidáváno do různých mastí (např. na popáleniny), používáno k povrchovým úpravám materiálů nebo jako příměs textilií.

2.1 Výskyt stříbra

Stříbro (Ag) je stopový prvek, který můžeme najít v malých koncentracích (na úrovni ppb) téměř ve všech materiálech, ať už terestrických nebo extra-terestrických. Ve vyšších koncentracích se vyskytuje ve vzácných rudách (Woodland et al., 2005). Ve svrchní litosféře je jeho zastoupení cca 0,1 ppm (Boyle, 1968).

Stříbro se velmi zřídka vyskytuje ryzí, častěji tvoří sloučeniny s dalšími prvky. Stříbrných minerálů je známo přes 150, např. polybazit dyskrazit, freibergit, stephanit a další (Pauliš and Kopecký, 2012). Primárně krystalizuje z horkých roztoků v krychlově soustavě. Tvoří se i sekundárními procesy, a to oxidací ložisek. Má kovově bílou barvu, na pohled tvoří drátkovité nebo plíškovité útvary, vryp má stříbrobílý. Tvrdost podle Mohsovy stupnice je 2,5–3 (Matějka et al.; Anthony et al., 2005).

Stříbro, především stříbrné nanočástice (AgNPs) jsou v dnešní době nedílnou součástí každodenního života. Jsou používány v širokém spektru předmětů a materiálů, kde je využíváno jejich schopnosti bránit šíření bakterií a mikrobů. Používají se v ledničkách, vysavačích, čističkách vzduchu, dokonce jsou součástí plastových nosičů na jídlo (Fries et al., 2010).

2.2 Základní fyzikálně-chemické vlastnosti stříbra

Stříbro patří do skupiny **IB** periodické soustavy prvků, která zahrnuje i měď, zlato a roentgenium. Dále patří do 5. periody a mezi přechodné (tranzitní) prvky, konkrétně pak mezi prvky skupiny **d**, jinak také vnější přechodné prvky. Stříbro do této skupiny spadá proto, že ve svých nejčastějších oxidačních stavech má neúplně zaplněné orbitály **d** a zcela nezaplněné orbitály **f** (Heslop and Jones, 1982).

Stříbro se nejčastěji vyskytuje v oxidované formě jako +1. Ochotně vytváří různé variace slitin a minerálů se sírou, antimonem, arsenem, telurem, selenem nebo množstvím halogenidů a sulfátů.

Díky svým vlastnostem, jako jsou středně vysoká teplota tání (960,8 °C) a nejvyšší elektrická a tepelná vodivost ze všech kovů, je často využíváno v elektronice.

Stříbro se snadno rozpouští za přítomnosti kyslíku s těmito kyselinou dusičnou, kyanidem draselným, alkáliemi atd. Při kontaktu s ovzduším může docházet k černání stříbra na povrchu a tvorbě AgO. V kontaktu se sloučeninami síry, hlavně sulfanem (H₂S), černá a vytváří sulfid stříbrný (Ag₂S). Sulfid stříbrný, který se formuje za pokojových teplot se nazývá akantit a vytváří monoklinické krystaly (Frueh, 1958).

Stříbro má kovalentní charakter díky svému poměrně vysokému ionizačnímu potenciálu. Další vlastnosti Ag zachycuje Tabulka 1 (Boyle, 1968).

Vlastnosti stříbra (Ag)	
skupina	IB
Ionizační energie v kJ/mol (1)	731
Ionizační energie v kJ/mol (2)	2072
elektronová konfigurace	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
oxidační stav	1, 2, (3)
kovový poloměr/pm	126
iontový poloměr M ⁺ /pm	143

Tabulka 1: Vlastnosti stříbra převzaty podle (Heslop and Jones, 1982)

2.3 Stříbro a jeho izotopy

V přírodě se stříbro vyskytuje jako dva stabilní izotopy, a to ¹⁰⁷Ag a ¹⁰⁹Ag. Jejich přírodní zastoupení je skoro v poměru 1:1, přesněji následující: ¹⁰⁷Ag 51,839 % a ¹⁰⁹Ag 48,161 % (Rosman and Taylor, 1998; Rasberry, 1984). V dalších člancích je uváděno i jiné přírodní zastoupení těchto izotopů a to pro ¹⁰⁷Ag 51,4 % a pro ¹⁰⁹Ag 48,6 % (Woodland et al., 2005; Desaulty et al., 2011).

Poměr izotopů ¹⁰⁷Ag/¹⁰⁹Ag je stanoven v standardním referenčním materiálu SRM 978a a v NIST-SRM978 na hodnotu 1,07638 (Rasberry, 1984; Rosman and Taylor, 1998).

Kromě těchto dvou izotopů má stříbro i radioizotopy s hmotnostními čísly 93–130, které se přirozeně nevyskytují. Jsou charakteristické tím, že mají krátké poločasy rozpadu. V případě ¹⁰⁵Ag a ¹¹¹Ag v řádu dnů, ¹¹²Ag během hodin a zbývající radioizotopy se rozpadají za méně než tři minuty (Boyle, 1968).

K různému zastoupení izotopů stříbra v přírodě dochází díky frakcionaci. Její příčiny mohou být chemické, fyzikální nebo biologické. V biologických materiálech se stříbro velmi ochotně váže na organickou hmotu, a přitom dochází k frakcionaci. Chemicko-fyzikální příčiny frakcionace zahrnují podmínky prostředí a reakce s ním. Parametrem, podle kterého k frakcionaci dochází je např. hmotnost atomů, rozdílná reaktivita v oxidačně redukčních reakcích nebo evaporace a kondenzace (Irisawa and Hirata, 2006). Těžší izotopy tvoří pevnější vazby naopak lehčí izotopy reagují rychleji.

2.3.1 Využití poměrů izotopů stříbra

Jedním z možných využití měření izotopického složení stříbra je jeho použití k historickým rekonstrukcím. Spolu se stříbrem v mincích se měří i izotopy olova a mědi. Pomocí nich se dá zjistit odkud pocházela surovina na ražbu mincí.

Využívají toho například v článku o římských financích během Druhé punské války pomocí izotopů stříbra (Albarède et al., 2016). Izotopová analýza se zde používá pro zjištění finančních toků během Druhé punské války. Izotopové poměry byly měřeny v mincích před a po monetární měnové reformě, která se odehrála roku 211 BC. Reforma měla za cíl zabránit inflaci a současně byla drasticky snížena hmotnost stříbrných mincí. Pravděpodobně i díky změně měnového systému si Římané udrželi moc po několik dalších století. Co tedy odhalily analýzy mincí? Stříbro z doby před měnovou reformou podle izotopického složení pochází ze Španělska, pravděpodobně šlo o kov, který byl poskytován Římanům od Kartága jako penále po První punské válce. Po reformě se stříbro izotopicky liší, pravděpodobně je původem z plenění jižní části Apeninského poloostrova (Capua) a dnešní Sicílie (Syrakusy).

Dalším příkladem je zjišťování izotopového záznamu ve španělských stříbrných mincích z 16.–18. století (Desaulty et al., 2011). Používá se jako zdroj informací o důvodu inflace ve Španělsku v 16. a 17. století. Dlouhou dobu uznávanou hypotézou bylo, že tuto inflaci způsobil příliv stříbra z Mexika a And po objevení Nového Světa, ale nyní se spíše přiklání k jiným hypotézám.

Izotopické poměry Ag jsou stanovovány i v meteoritech (Woodland et al., 2005). O jejich měření je zájem především proto, že ^{107}Ag bylo během vytváření sluneční soustavy produktem rozpadu krátkodobého radioizotopu ^{107}Pd . Poločas rozpadu ^{107}Pd na ^{107}Ag je 6,5 M let. V meteoritech byly naměřeny i vysoké poměry $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$, ale přiklání se spíše k tomu, že se jedná o radionuklidový rozpad ^{107}Pd , a ne o rozpad stabilních izotopů (Woodland et al., 2005). Většina chondritů měla stejné izotopické složení jako terestrický standard NIST-SRM978a, na základě toho se dá předpokládat, že během vzniku chondritů pravděpodobně neprobíhala frakcionace Ag mimo naši sluneční soustavu. Díky Pd-Ag chronometru a analýze stříbra je možné sledovat procesy, které vytvářely sluneční soustavu (Fukuyama and Lee, 2010).

Nejnověji se měření poměrů izotopů stříbra používá ke sledování dopadu a chování stříbrných nanočástic (AgNPs) v přírodních systémech. Probíhá výzkum, který má za cíl zjistit, zda vystavení vysokým koncentracím AgNPs bude mít chronický efekt na potomky kaprovitých ryb (Junk et al., 2016).

3 Metodika

Měření a příprava vzorků byla provedena na přístrojích a v prostorách Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů Přírodovědecké fakulty a v nově vybudovaném Centru výzkumu stabilních a radiogenních izotopů.

Nejprve byla použita rentgenová difrakční analýza (RTG) k určení konkrétních Ag minerálních fází. Z toho důvodu, že u archeologických nálezů mincí nebylo potřeba určovat jiné kovy a minerály, jedná se už o člověkem opracované a přetavené stříbro, které mívá ryzost nad 92 % (Albarède et al., 2016), na byli na RTG měřeny pouze horninové vzorky.

Dále byl použit kvadrupólový hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) na všech vzorcích kvůli přesnému stanovení koncentrací stříbra a případných jiných kovů vyskytujících se ve vzorcích. Na základě výsledků z tohoto měření bylo určeno, zda je nutná chromatografická separace, anebo jsou koncentrace stříbra dosti vysoké a není nutné je před měřením izotopových poměrů separovat od dalších látek, které by způsobovaly nepřesné výsledky kvůli interferenci např. ^{111}Cd .

Ke zjištění izotopických poměrů $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ byl použit hmotnostní spektrometr Neptun MC-ICP-MS. Cílem bylo zjistit, jaká je jejich variabilita v jednotlivých vzorcích a na základě toho vyvinout hypotézu z jakých důvodu tomu tak je.

3.1 Výběr vzorků

Vybráno bylo celkem jedenáct vzorků. Pět z nich byly malé úlomky stříbrných mincí (v řádu milimetrů) a zbytek připadal na vzorky hornin.

Vzorky hornin byly vybrány tak, aby byly z různých lokalit z Českého masivu. Vzorky mincí podle toho, aby byly zastoupeny nálezy jak z Moravy, tak i z Čech. Cílem bylo porovnat, jestli se liší izotopické poměry hornin na základě odlišné geologické minulosti či procesů a v případě mincí, zda můžeme na základě analýzy Ag určit, kde se nachází zdrojová lokalita materiálu, který byl použit na jejich zhotovení.

Horninové vzorky pocházely z území České republiky a Polska, konkrétně ze stříbrných a zlatých ložisek. Vzorky č. 1-3 jsou z Příbrami, vzorek č. 4 z Jáchymova a vzorky č. 5 a 6 ze Zlotého Stoku.

Mince jsou z tzv. oppidálního období (2.-1. stol. BC). Jedná se o keltské mince z Čech i Moravy, z archeologických nalezišť Stradonice u Berouna a Staré Hradisko u Prostějova. Seznam všech vzorků je v Tabulka 2.

	ID vzorku	Název	Lokalita
1	PAg1	ryzí stříbro	Příbram
2	PDY1	dyskrazit	Příbram
3	PGA1	galenit	Příbram
4	PST1	stefanit	Jáchymov
5	PZS2	lolingit, arsenopyrit	Zloty Stok
6	PZS1	lolingit, magnetit	Zloty Stok
7	M742	mince	Morava
8	M752	mince	Morava
9	M767	mince	Čechy
10	M768	mince	Čechy
11	M772	mince	Čechy

Tabulka 2: Seznam vzorků

3.2 Homogenizace vzorků

Homogenizace horninových vzorků byla provedena, kvůli rozpouštění a doplňkovému měření na RTG.

Vzorky hornin č. 3, 4 a 6 byly zhomogenizovány na homogenizátoru společnosti MLW typ KM1 a domlety na analytickou jemnost v achátové misce. Vzorky č. 1 a 2 byly jemně nadrceny a namlety pouze v achátové misce. Vzorky mincí č. 7-11 nebyly homogenizovány a rozpouštěly se přímo úlomky.

3.3 Rentgenová difrakční analýza

RTG byla provedena za účelem identifikace a validace minerálů vyskytujících se ve vzorcích. Byly určeny další kovy, které by mohly způsobovat komplikace při měření a separaci co nejčistšího stříbra.

Zhruba 5 mg zhomogenizovaných vzorků hornin bylo použito k měření na RTG. Měření bylo provedeno na práškovém difraktometru značky X'Pert PRO firmy PANalytical. Podmínky měření byly následující: napětí 40 kV, proud 30 mA, Cu K α záření, rozsah 5°-80° 2Theta a krok měření byl 0,02°/100 s, nosiče byly bez difrakčního křemíku.

3.4 Rozpuštění vzorků

Vzorky bylo nutné převést do roztoku bez vzniku sraženin, ve kterých by mohlo zůstat stříbro. Rozpuštěné vzorky pak mohly být dále měřeny na hmotnostních spektrometrech.

Vzorky byly rozpuštěny v 1 ml koncentrované HNO_3 v 25 ml nebo 10 ml baňkách podle navážky. Navážky vzorků na rozpouštění je možné najít v Tabulce 3. Všechny mince (vzorky č. 7–11) a horninové vzorky č. 2 a 3 byly rozpouštěny v 10 ml baňkách. Vzorky č. 1,4,5 a 6 v 25 ml. Baňky byly zahřívány za občasného protřepání zhruba při 70 °C po dobu 40-60 minut na topné desce. Ve vzorcích č. 5 a 6 ze Zlotého Stoku zůstaly záměrně černé pevné krystaly magnetitu, který však neobsahuje ve své krystalické mřížce Ag, a proto byl proveden pouze kyselý rozklad místo tavení.

	ID vzorku	Název	Lokalita	Navážka na rozp. (g)	Rozp. v baňce (ml)
1	PAG1	ryzí stříbro	Příbram	0,1156	25
2	PDY1	dyskrazit	Příbram	0,0544	10
3	PGA1	galenit	Příbram	0,0935	10
4	PST1	stefanit	Jáchymov	0,1069	25
5	PZS2	lolingit, arsenopyrit	Zloty Stok	0,1011	25
6	PZS1	lolingit, magnetit	Zloty Stok	0,1046	25
7	M742	mince	Morava	0,0793	10
8	M752	mince	Morava	0,0213	10
9	M767	mince	Čechy	0,0113	10
10	M768	mince	Čechy	0,0540	10
11	M772	mince	Čechy	0,0122	10

Tabulka 3: Navážky jednotlivých vzorků před rozpouštěním

3.5 Optická mikroskopie

Mikroskopovány byly nábrusy ze Zlotého Stoku. Pozorovány byly v polarizačním mikroskopu značky Leica DMLP. Nábrusy byly sledovány v odraženém i průchozím světle s objektivem 20×0.50 .

3.6 Stanovení koncentrace stříbra

Rozpuštěné vzorky byly změřeny na kvadrupólovém hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Šlo o přístroj Thermo Scientific Xseries II. Podmínky měření byly: výkon plazmatu 1330 W; napětí detektoru 3095 V (PC) a–1700 V (AN); průtoková rychlost plazmatu (Ar) 13,0; nebulizéru (Ar) 0,78 a nosného plynu (Ar) 1,05 (1 min^{-1}); Ni kužely; sběr dat kontinuální; doba odečtu signálu 10 ms a doba měření $10 \times 30 \text{ s}$; celková citlivost $8 \times 10^5 \text{ cps/s}$ (10 ng/l). Mód měření byl peak jumping se třemi body na píku. Ke korekci měření byl použit standardní referenční materiál SRM 981.

3.7 Chromatografická separace

Chromatografická separace vzorků před samotným měření izotopů je prováděna na základě zjištění vyšších koncentrací Cd či Pd, které by značně ovlivňovali samotný izotopický poměr $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$. U všech vzorků, kromě Zlatého Stoku, kde se objevily problémy s rozkladem, nebylo nutné separaci provádět. V této práci je však postup přesto popsán, jelikož v další etapě bude vzorky (další rudní minerály, organické materiály, např. játra ryb nebo houby) nutné separovat.

Separovány by byly vzorky pomocí sloupcové kapalinové nízkotlakové kolonové chromatografie. Postup chromatografické separace je převzat z článku o měření izotopů Ag v enviromentálních vzorcích (Luo et al., 2010).

Na Obrázku 1 je vidět čištění a kondicionování kolon. To probíhá rozdílně pro aniontovou a kationtovou kolonu. Aniontová kolona je čištěna promýváním 3×10 ml 2 M HCl a kondicionována vypláchnutím 3×5 ml 0,5 M HCl. Kationtová kolona je čištěna 3×10 ml 6 M HNO_3 a kondicionována 3×10 ml 1 M HNO_3 . Poté následuje načtení (loading) vzorku v 50 ml 0,5 M HCl na aniontovou kolonu. Následně jsou aniontové kolony opláchnuty předem danými objemy roztoků kyselin o různých koncentracích: 5×10 ml 0,5 M HCl, 3×10 ml 0,1 M HCl, 3×5 ml 0,001 M HCl. V dalším kroku se aniontová kolona nasazuje na kationtovou a dochází k vymytí Ag elučním roztokem 9×5 ml 1 M HNO_3 . Ten protéká přes aniontovou a poté i kationtovou kolonu. Eluát se zachytává do skleněných kádinek.

Sesbírané frakce jsou usušeny na topné desce při teplotě 120 °C a celá kolonová separace bývá provedena ještě jednou. Zbytky jsou znova rozpouštěny v roztoku 0,05 ml HNO_3 , 0,15 ml HCl a 0,3 ml deionizované vody (DIW) při 105 °C po dobu 30 minut. Následuje naředění roztoku 5 ml DIW, než dojde k měření na MC-ICP-MS.

Odpovídající část každého z 0,5 ml vyčištěných roztoků bývá vyjmuta k celkové semikvantitativní analýze (na kontrolu zbylé matrix). Do zbývajících vyčištěných roztoků je předtím, než dojde k determinaci poměrů pomocí MC-ICP-MS přidán spike s 0,0113 g, 800 µg-1 Pd standardizovaného roztoku.

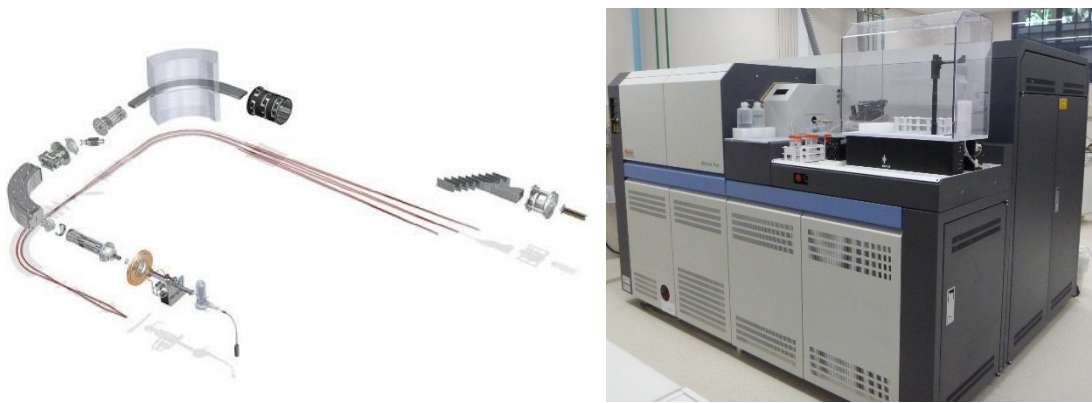


Obrázek 1: Čištění kolon před samotnou separací (zdroj: Petra Venhauerová)

3.8 MC-ICP-MS Neptune

Jedná se o přístroj firmy Thermo Scientific Neptune High Resolution Multicollector MC-ICP-MS a jeho schéma a celkový vzhled je na Obrázku 2. Přístroj, na kterém byly měřeny izotopové poměry vzorků se používá pro analýzu izotopového složení i dalších radiogenních a stabilních prvků (např. Sr, Nd, Mg, Pb, Zn, Cu). Jedná se o hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem, který se používá především pro prvkovou analýzu.

Je vybaven devíti Faradayovými detektory, analyzátozem s dvojitou fokusací a schopností multi-ion counting (MIC), která poskytuje extrémní účinnost a přesnost detekce i malých množství vzorků. Má vysoké rozlišení, rozsahy, citlivost (10^{-12} zesilovač) a dobrou stabilitu.



Obrázek 2: (a) Přehled celé vnitřní soustavy MC-ICP-MS od introdukční části přes extrakční čočky, statický magnet a detekční část. (b) Vnější pohled na MC-ICP-MS (ThermoScientific, 2011).

3.8.1 Měření izotopů stříbra na MC-ICP-MS

Měření izotopů stříbra na MC-ICP-MS bylo prováděno podle metodik převzatých z prací (Carlson and Hauri, 2001; Luo et al., 2010; Chugaev and Chernyshev, 2012; Luo et al., 2012) a konzultací firmou Thermo Scientific, Brémy.

Vzorky byly introdukovány do přístroje přes nástríkovou komoru (spray chamber) s PFA samonasávacím nebulizérem MCN50 (Elemental Scientific, Omaha, NE, USA) s průtokem 50 ml/min.

Pro měření byl použit „low-resolution“ mód. Během analýzy Ag izotopů bylo používáno osm z devíti Faradayových detektorů tohoto přístroje. Proud iontů ^{107}Ag a ^{109}Ag byl měřen pomocí kolektorů H1 a H3, a ^{102}Pd , ^{104}Pd , ^{105}Pd , ^{106}Pd , ^{108}Pd a ^{110}Pd na kolektorech L3 a L2, L1, axiální kolektor C, H2 a H4. Kadmium nebylo monitorováno (viz kapitola 4.3), jelikož na kvadropólovém ICP-MS nebylo v podstatě žádné detekováno. Pokud je Cd přítomen, používá se nastavení s hmotou ^{111}Cd na axiálním kolektoru, aby se zabránilo případným interferencím mezi ^{106}Cd a ^{108}Cd s izotopy paladia o stejných hmotnostech.

Vzorek v roztoku 2% HNO_3 byl introdukován do hmotového spektrometru rychlostí toku přibližně 0,9 ml/min. Těsně před analýzou byl k roztokům standardů i přírodních vzorků přidán Pd spike v takovém množství, že poměr izotopů ^{107}Ag a ^{106}Pd byl 1:2.

Jedna izotopová analýza zahrnovala 50 skenů hmotového spektra s integračním časem 16,7 s, což vedlo k vnitřní přesnosti měření $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ na úrovni 0,003 % 2SEM. Baseline a peak centrování bylo spouštěno na začátku každé analýzy. Po každé analýze byl systém promyt s 5% HNO_3 po dobu 8–10 minut, což poskytlo hodnoty pozadí ne vyšší než 0.008 V pro ^{107}Ag a 0.005 pro ^{106}Pd .

Změna izotopového složení stříbra ve vzorcích byla měřena vzhledem k průměru hodnoty $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ mezinárodního stříbrného standardu SRM 978a (Rasberry, 1984) a následně bracketingována.

Výsledky měření z hmotového spektrometru byly analyzovány pomocí NEPTUNE softwaru. Naměřené hodnoty $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ byly normalizovány vzhledem k hodnotě $^{108}\text{Pd}/^{105}\text{Pd}$, která byla určena na 1,18899 (Kelly and Wasserburg, 1978).

4 Výsledky

4.1 Výsledky měření vzorků na rentgenové difrakci

Změřené hodnoty byly vyhodnoceny pomocí programu PANanalytical X'Pert HighScore. Výsledkové tabule jsou umístěny v přílohách č. 1-6 a v Tabulka 4 jsou shrnuty hlavní minerální fáze, které byly identifikovány.

Ve vzorku č. 1 bylo podle předpokladu detekováno ryzí Ag. Krystalizuje v krychlové soustavě, a to buď z hydrotermálních roztoků nebo je formováno sekundárně oxidací nerostných ložisek. Ve vzorku č. 2 byl nalezen diskrazit, který má chemické složení Ag_3Sb , krystalizuje v kosočtverečné soustavě a vyskytuje se hydrotermálních žilách spolu s dalšími stříbrnými minerály (Anthony et al., 2005). A v posledním vzorku z Příbrami byly stříbrnosnými minerály jalpeit Ag_3CuS_2 a akantit Ag_2S . Akantit krystalizuje v jednodlonné soustavě za nízkých (pokojových) teplot, vyskytuje se typicky v nízkoteplotních hydrotermálních sulfidových žilách. Akantit může krystalizovat jako produkt chladnutí krystalů argentinitu, při čemž dochází ke změně z kubické soustavy argentinitu na monokrystalickou. Během tohoto procesu můžou zůstat zachovány zbytky krychlové morfologie (Frueh, 1958). Jalpeit krystalizuje v tetragonální soustavě a formuje při teplotách nižších než 117°C . Oba akantit i jalpeit jsou tedy spíše sekundární minerály, které se formují při nižších teplotách než diskrazit (Anthony et al., 2005). V Příbrami, odkud pocházejí vzorky č. 1 – 3, byl též stříbrnosný galenit, který obsahoval inkluze Ag-minerálů, Ag-tetraedrit a od druhé poloviny 19. století i tzv. „krušek“ (Vaněk and Velebil, 2007). Dalšími Ag minerály, které zde byly makroskopicky nalezeny byly pyrargyrit, akantit, stříbro nebo stefanit. Jak galenit, stříbro, akantit, tak i Ag-tetraedrit byly detekovány pomocí RTG ve vybraných vzorcích.

Vzorek č. 4, který pochází z ložiska Jáchymov obsahoval stefanit Ag_5SbS_4 . Ten krystalizuje v romboické soustavě a tvoří se v pozdních stádiích hydrotermálních Ag ložisek (Anthony et al., 2005).

Ve vzorcích č. 5 a 6 ze Zlotého Stoku nebyly detekovány žádné stříbrné minerály. Stříbro zde je nejspíše obsaženo ve formě elektrů, což je bez krystalická slitina Au a Ag, takže nemůže být detekována pomocí RTG. Obsah Ag v elektrů je obvykle $> 20\%$ („Mindat.org,” 2000), podle dalších zdrojů může dosahovat až 43% (Barton et al., 1978). Podle Morávka et al. (1992) je na této lokalitě „zlato přítomno jako submikroskopická příměs v As-minerálech (...) obsahy Au v löllingitu $25\text{--}30\text{ g/t}$ a v arsenopyritu $5\text{--}35\text{ g/t}$.“ Mezi minerály, které byly v těchto vzorcích identifikovány patří jak löllingit FeAs_2 , tak arsenopyrit FeAsS . Z toho

se dá vyvozovat, že koncentrace Ag, které byly stanoveny pomocí ICP-MS pochází jako submikroskopická příměs těchto As-minerálů.

Dalšími minerály v těchto vzorcích byly např. dolomit, magnetit nebo křemen.

	ID vzorku	RTG (hlavní fáze, ostatní / stříbro ve formě)
1	PAG1	Ankerit / v ryzí podobě
2	PDY1	ryzí As 63 % / dyskrazit 17 %
3	PGA1	galenit / jalpeit, akantit, (stříbrnosný tetraedrit možná freibergit)
4	PST1	křemen 26 % / stefanit 74 %
5	PZS2	dolomit, magnetit, křemen, löllingit, lizardit / nedekováno
6	PZS1	příměs křemene, arsenopyrit, biotit, löllingit, / nedekováno

Tabulka 4: Výsledky z RTG

4.2 Mikroskopie

Pod mikroskopem byly pozorovány pouze nábrusy ze Zlotého Stoku. Jedná se ložisko, které se nachází na okraji Českého masivu a svojí geografickou polohou spadá do Polska. Podle Morávka et al. (1992) patřil Zloty Stok k největším ložiskům zlata v centrální Evropě (vytěženo bylo 16,6 t Au) a po dobu 150 let bylo největším světovým producentem arseniku As_2O_3 . Arsen se vyvážel například do Benátek, kde byl používán na čerění skla. Dalším využitím As v této době byla impregnace dřevěných trupů lodí (Goliáš, 2017).

Pomocí mikroskopu byly determinovány tyto minerály: löllingit, pyrhotin, silikáty, magnetit, karbonát, pyroxen a křemen. U löllingitu se projevovала silná anizotropie, byly dobře pozorovatelné jeho vnitřní vlásčité struktury. Vyskytoval se zde s magnetitem a karbonátem, pyroxenem a křemenem. Tlakové dvojčatění karbonátů dokládá metamorfózu, byl to nejspíše první minerál v krystalickém sledu. Další generací změn nejspíše prošel löllingit, na kterém jsou patrné vnitřní struktury. Nejméně metamorfované jsou pyrhotin a magnetit.

Ložisko vzniklo nejspíše metasomatózou z dolomitických vápenců.

4.3 Stanovení koncentrací stříbra ve vzorcích

Měření bylo prováděno na kvadrupólovém hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), výsledky jsou uvedeny v Tabulce 5.

Koncentrace, které byly naměřeny odpovídají výsledkům z RTG. Nejmenší koncentrace, a to 0,007 a 0,112 ppm, byly naměřeny u vzorků ze Zlotého Stoku č. 5 a 6, kde nebyl detekován žádný stříbrný krystalický minerál (tyto vzorky proto nebyly již dál

použity na měření izotopů stříbra). V ostatních vzorcích jsou poměrně vysoké koncentrace stříbra. Vzorek č. 1 má koncentraci 3110 ppm a obsahuje ryzí Ag. Vzorek č. 2 má koncentraci 1282 ppm a Ag obsahuje v dyskrazitu, který podle RTG má zastoupení zhruba 17 % v rámci homogenizovaného vzorku. U vzorku č. 3, kde koncentrace Ag je 6532 ppm, by se mohlo jednat nejen o Ag z jalpeitu, akantitu a Ag-tetraedritu, ale možná i o Ag obsažené v galenitu. Obsah Ag v příbramském galenitu se podle Vaněka a Velebila (2007) pohyboval mezi 0,1–0,5 %.

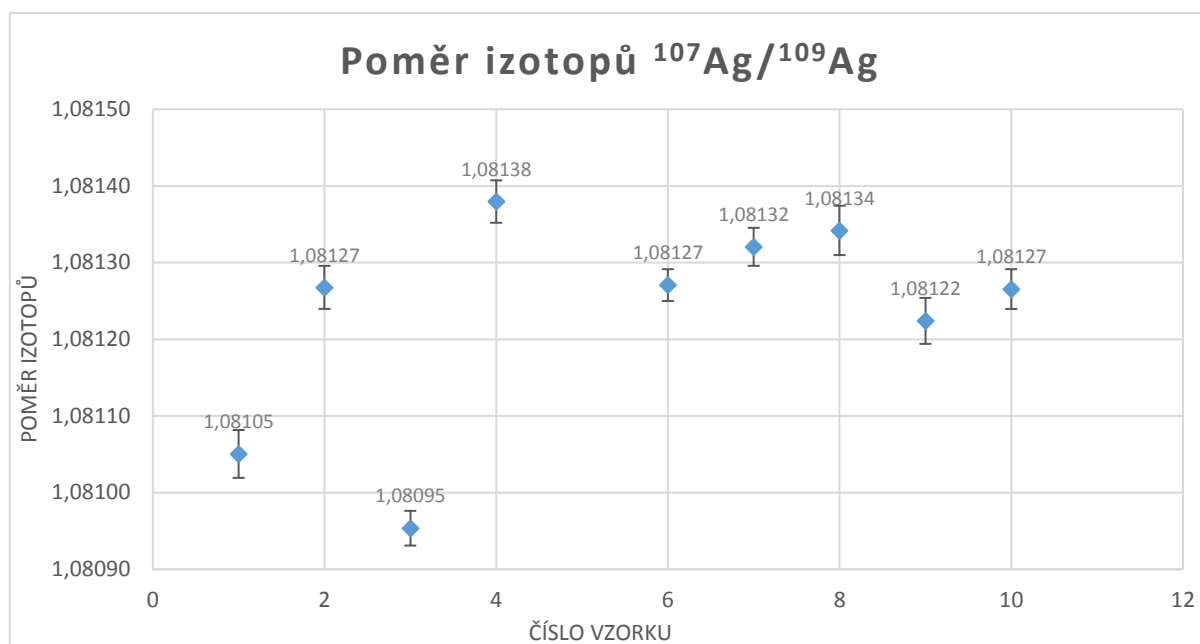
Vzorky mincí mají poměrně variabilní koncentrace Ag a liší se v některých případech až o 8násobek. To může být způsobeno odlišnou kvalitou výroby mincí. Vzorky č. 9–11, jsou z archeologického naleziště v Čechách ze Stradonic z doby mezi 2–1. stoletím BC. Ve vzorku č. 10 je koncentrace Ag téměř 8krát vyšší než ve vzorku č. 11. Obdobně je tomu u vzorků č. 7 a 8, které pocházejí z Moravy ze Starého Hradiska, koncentrace Ag se zde liší o 3násobek.

	ID vzorku	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb
1	PAG1	32689	206	1066	4234		258766		93	1453	163
2	PDY1	1055	2		112	142919	227697		4794		
3	PGA1	1986	7	53028	633	3242	782239		1329		4824
4	PST1	17789	5226	11311	823	13631	150058	84	3208		1037
7	M742	1986		9273		21	1043138		2453		211
8	M752	7529	273	6933	7709		169130		855	180	1372
9	M767	497		2919			90888		362		270
10	M768	1986		17173	505		412343		1131		3969
11	M772	248	5	3440	89		151759		128		407

Tabulka 5: Stanovení obsahu Ag a dalších prvků pomocí kvadrupólového ICP-MS
(koncentrace v ppm)

4.4 Určení izotopových poměrů stříbra

Obrázek 3 a Tabulka 6 ukazuje výsledky izotopových poměrů naměřených v přírodních a archeologických vzorcích včetně absolutních chyb měření. Izotopové poměry jsou dále vyjádřeny jako hodnoty $\epsilon^{107}\text{Ag}$ ($\epsilon^{107}\text{Ag} = [({}^{107}\text{Ag} / {}^{109}\text{Ag})_{\text{sample}} / ({}^{107}\text{Ag} / {}^{109}\text{Ag})_{\text{standard}}] - 1$) $\times 10,000$). Hodnota $\epsilon^{107}\text{Ag}$ všeobecně vyjadřuje přirozený posun v izotopových poměrech ${}^{107}\text{Ag}/{}^{109}\text{Ag}$.



Obrázek 3: Zobrazení naměřených poměrů izotopů $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$

Ze získaných analýz je patrné, že vzorky č. 2, 7 a 11 mají stejné izotopové poměry. Jedná se o dva vzorky mincí, každé z jiného archeologického naleziště, vzorek č. 11 z Čech a č. 7 z Moravy. Mají však stejné izotopové poměry se vzorkem z Příbrami.

Vzorky č. 1–3 jsou všechny z Příbrami, ale jejich izotopové poměry jsou dost odlišné. Vzorek č. 4 má nejvyšší poměr těchto dvou izotopů, lokalitou je z Jáchymova.

	ID vzorku	poměr izotopů 107/109Ag	$\epsilon^{107}\text{Ag}$
1	PAG1	1.08105 + 3.12E-05	1.21
2	PDY1	1,08127 + 2.80E-05	3.22
3	PGA1	1,08095 + 2.27E-05	0.31
4	PST1	1,08138 + 2.77E-05	4.25
5	PZS2	Nebylo analyzováno	Nebylo analyzováno
6	PZS1	Nebylo analyzováno	Nebylo analyzováno
7	M742	1,08127 + 2.07E-05	3.24
8	M752	1,08132 + 2.48E-05	3.71
9	M767	1,08134 + 3.22E-05	3.90
10	M768	1,08122 + 3.00E-05	2.81
11	M772	1,08127 + 2.59E-05	3.20
$\epsilon^{107}\text{Ag} = [(^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag})_{\text{sample}} / (^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag})_{\text{standard}} - 1] \times 10,000$			

Tabulka 6: Výsledky měření izotopů stříbra na MC-ICP-MS (Neptune)

5 Diskuze

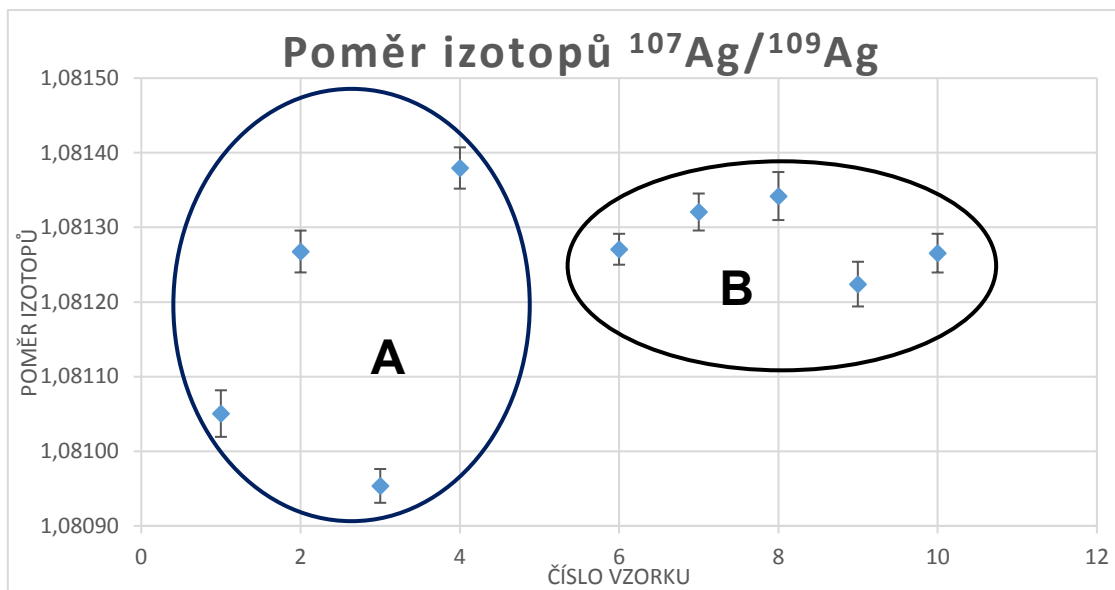
Poměry, které byly změřeny pomocí MC-ICP-MS jsou na Obrázku 4. Vyznačeny jsou dvě skupiny podle analyzovaných vzorků. Skupina A jsou izotopové poměry vzorků hornin a skupina B výsledky analýzy keltských mincí.

Nejnovější poznatky dokládají, že množství ^{107}Pd bylo v počátcích formování sluneční soustavy relativně nízké. Tím pádem nemohl jeho rozpad na ^{107}Ag výrazně ovlivnit terestrický poměr izotopů $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$. Nejpravděpodobnější důvod pro vznik izotopové variability ve vzorcích je geochemická heterogenita původního zdroje stříbra v ložiskách rud (Obrázek 5) a chemicko-fyzikální frakcionace Ag izotopů při během vzniku rudních ložisek (Chugaev and Chernyshev, 2012)

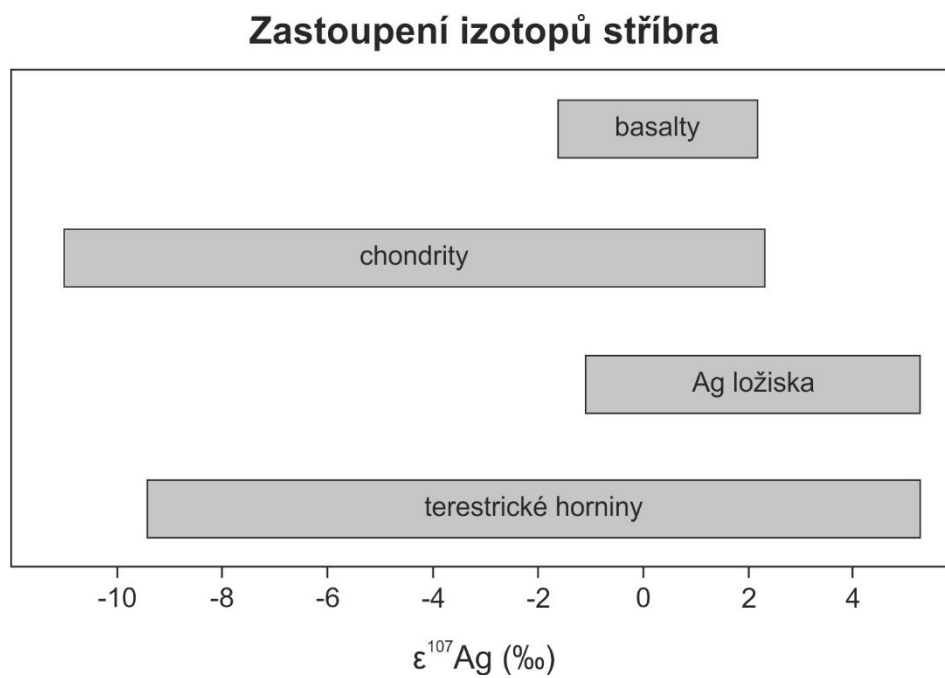
Ve výsledcích jsou patrné rozdíly. U skupiny A je pravděpodobné, že rozdíly ve vzorcích z Příbrami (č. 1 a 3.) jsou zapříčiněny pravděpodobně frakcionací během hydrotermálních procesů (Arapov et al., 1984; Kachlík, 2003).

Vzorek č. 2, ve kterém byl pomocí RTG zjištěn dyskrazit, má poměry izotopů velmi podobné vzorkům mincí, dokonce v případě vzorku č. 7 a 11 stejné. Dyskrazit se formuje při vyšších teplotách jako primární minerál na rozdíl od akantitu a ryzího Ag (Anthony et al., 2005). Z toho vyplývá, že vzorek č. 2. krystalizoval z hydrotermálních roztoků jako první. Dalo by se předpokládat, že vzhledem k tomu, že izotop ^{107}Ag snadněji vstupuje do reakcí, je jím dyskrazit nabohacen a později krystalizované minerály (vzorek č. 1 a 3) ochuzeny.

Podle Chugaeva a Chernysheva (2012) se variabilita v stříbrných a zlatých rudách pohybuje mezi $-5,0$ a $+0,9 \epsilon^{107}\text{Ag}$. Pro ložisko zlata na Slovensku Kremnica se jedná o hodnotu $0,4 \epsilon^{107}\text{Ag}$, podobnou vzorku č. 3 $0,31 \epsilon^{107}\text{Ag}$. Rozmezí, ve kterém se pohybují hodnoty $\epsilon^{107}\text{Ag}$ ve vzorcích z ložisek stříbra a zlata, je určeno na $5,9 \epsilon^{107}\text{Ag}$. Toto rozmezí se mezi naměřenými vzorky č. 1–4 je $3,94 \epsilon^{107}\text{Ag}$. Hodnoty stanovené pouze pro ložiska stříbra se pohybují od $-1,1$ po $+5,3 \epsilon^{107}\text{Ag}$ (Hauri et al., 2000). Naměřené hodnoty z vybraných ložisek stříbra a stříbrných mincích spadají do takto definované škály a pohybují se od $+0,31$ po $+4,25 \epsilon^{107}\text{Ag}$.



Obrázek 4: Rozložení poměrů izotopů $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ v horninách (A) a mincích (B)



Obrázek 5: Zastoupení izotopů stříbra (Hauri et al., 2000; Woodland et al., 2005; Chugaev and Chernyshev, 2012)

Naproti tomu, vzorky mincí pocházející z našeho území z doby mezi 2.-1. století BC (konkrétně 180–70 BC), mají velmi podobné izotopové poměry.

Hypotéz o tom, odkud pocházelo stříbro na našem území je několik. Některé předpokládají, že se mohlo jednat o explorační místních ložisek nebo transport stříbra ze Slovenska případně Bavorska. Tyto hypotézy jsou ale nedoložené a spíše hypotetické. Nejpravděpodobnější z hypotéz je, že stříbro, ze kterého Keltové razily mince, pocházelo ze Středomoří díky výměnnému obchodu (Danielisová, 2017).

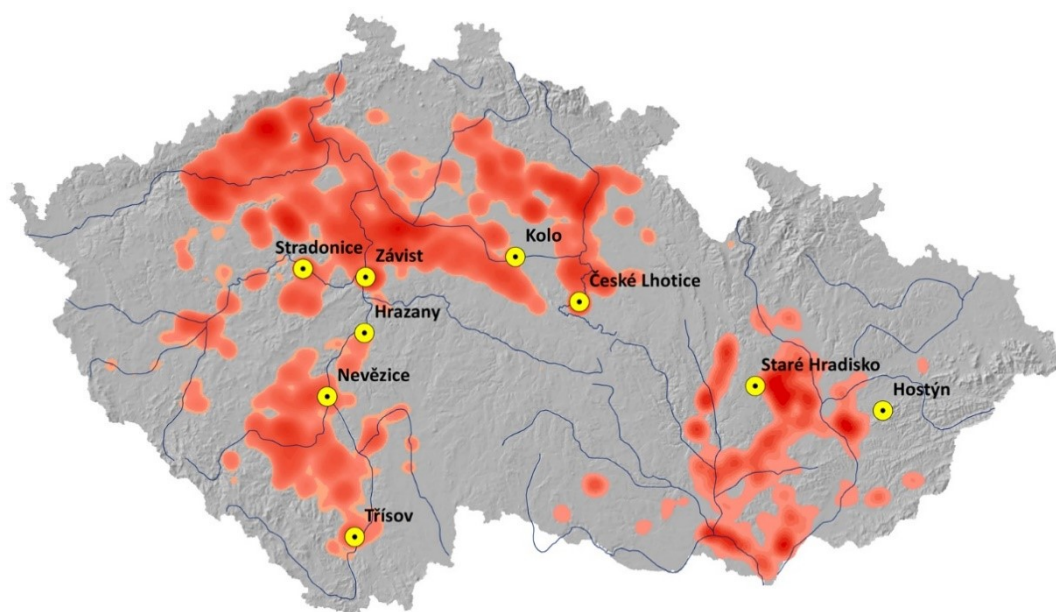
Vzhledem k relativně malé hodnotě stříbra oproti zlatu bylo vyměňováno na velké vzdálenosti. O transportu suroviny dokládají nálezy ingotů v podobě Ag tyčinek. Cesta byla pravděpodobně taková, že došlo k exploraci a následnému transportu do oblasti Čech a Moravy, poté se na oppidu pomocí kupelace Ag dočišťovalo a razily mince. Vyražená měna byla dále transportována do okolí.

Doloženo na našem území v době laténské je dočišťování stříbra pomocí kupelace (vysvětleno v kapitole 2) a ražba mincí ve dvou oblastech (Obrázek 6). Jednak z území Moravy, z lokality Staré Hradisko odkud jsou vzorky č. 10 a 11, a z území Čech z Povltaví odkud pocházejí vzorky č. 7–9.

Vzorky mincí z českého naleziště Stradonice nemusely být přetaveny na této lokalitě, ale mohlo se jednat o jiné oppidum na „vltavské cestě“, nelze určit podle ražby mincí, protože se nelišila. Zatímco mince ze Starého Hradiska, byly raženy nejspíše přímo tam. Změřené hodnoty mincí se pohybují od +2,81 po +3,90 $\epsilon^{107}\text{Ag}$.

Pokud by se tyto výsledky porovnaly s hodnotami z měření z článku pojednávajícím o financování Říma před a po monetární reformě, která se odehrála roku 211 BC, odpovídají tyto hodnoty spíše poreformním mincím. Poreformní mince měli menší obsahy stříbra a na rozdíl od předreformních záporné hodnoty $\epsilon^{109}\text{Ag}$ (Albarède et al., 2016). Stříbro Římané získali nejspíše pleněním oblasti dnešního Apeninského poloostrova a Sicílie, ale ani na jedné z těchto oblastí se stříbro netěžilo. Původním zdrojem byly tedy nejspíše oblasti Makedonie, antického Řecka, blízkého východu nebo Římské Galie (oblasti dnešní Francie, Lucemburska, Belgie, Severní Itálie nebo Švýcarska). Analyzované vzorky z tohoto období a oblastí mají shodně záporné hodnoty $\epsilon^{109}\text{Ag}$ (Desaulty et al., 2011). Záporné hodnoty $\epsilon^{109}\text{Ag}$ mají ovšem i analyzované vzorky hornin z ložisek stříbra na našem území.

Z toho lze předpokládat, že stříbro použité k ražbě analyzovaných mincí bylo těženo v některé z výše zmíněných oblastech. Podle izotopové analýzy nelze vyloučit, že zdrojová lokalita stříbra se mohla nacházet na našem území. Pokud se však zahrnou archeologické nálezy a fakta (nedoložena těžba) dá se předpokládat, že stříbro, ze kterého byly raženy mince, se na naše území dostalo pravděpodobně pomocí obchodu s oblastmi mediteránu nebo připutovalo z jihozápadní Evropy.



Obrázek 6: Rozložení oppidálního osídlení na našem území v 2.-1. století BC
(Danielisová, 2017)

6 Závěr

Práce byla věnována určení izotopických poměrů stříbra ve vybraných přírodních a archeologických vzorcích.

Cílem bylo přehledně shrnout současné poznatky o izotopech stříbra, jejich využití a zavedenou metodiku pro laboratorní stanovení izotopických poměrů. Zkoumáno bylo celkem jedenáct vzorků z toho šest horninových pocházejících z ložisek zlata a stříbra a pět archeologických nálezů stříbrných mincí. Rozdílné typy vzorků byly vybrány za účelem zjištění difference zastoupení jednotlivých izotopů stříbra mezi přírodními a člověkem přepracovanými materiály. Cílem bylo ověřit, zda se dá podle analýzy archeologických nálezů určit, ze které oblasti pochází původní materiál použitý na jejich výrobu.

Nejdříve byly zjištěny minerální fáze pomocí rentgenové difrakční analýzy. Ta byla použita pro lepší a celistvější informace o jednotlivých vzorcích a jejich lokalitách. Dále byly zjištěny koncentrace stříbra pomocí kvadrupólového hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Poměry izotopů byly měřeny pomocí Neptunu MC-ICP-MS.

Archeologické nálezy mají velmi podobné izotopové poměry. Výsledky byly porovnávány s těmito zásadními pracemi: Desaulty et al., 2011; Albarède et al., 2016. V době, ze které pocházejí tyto vzorky, tedy 2.–1. století BC, není na našem území doložena těžba stříbra, pouze přetavování a dočišťování pomocí kupelace a následná ražba mincí. Stříbro z analyzovaných vzorků má záporné hodnoty $\epsilon^{109}\text{Ag}$, což je společné pro oblasti antického Řecka, Makedonie nebo Římské Galie (Desaulty et al., 2011; Albarède et al., 2016). Analyzované stříbro nejspíše pocházelo z oblasti mediteránu nebo jihozápadní Evropy a na naše území se dostávalo pomocí výměnného obchodu. Podle izotopové analýzy ovšem nelze vyloučit, že zdrojovou lokalitou nemohla být oblast Českého masivu.

Izotopová variabilita v ložiskách stříbra není tak jednotná, jako u archeologických vzorků. Změřené hodnoty byly porovnány s výsledky s pracemi s podobnou tematikou (Chugaev and Chernyshev, 2012; Hauri et al., 2000) a odpovídají stanoveným škálám pro ložiska stříbra. Hodnoty pro ložiska stříbra se pohybují od -1.1 po $+5.3$ $\epsilon^{107}\text{Ag}$ (Hauri et al., 2000), změřené hodnoty spadají do této škály a pohybují se od $+0.31$ po $+4.25$ $\epsilon^{107}\text{Ag}$. Rozsahy, ve kterých se pohybují hodnoty $\epsilon^{107}\text{Ag}$ jsou pro ložiska stříbra stanovené na 5.9 $\epsilon^{107}\text{Ag}$ (Chugaev and Chernyshev, 2012) a 6.4 $\epsilon^{107}\text{Ag}$ (Hauri et al., 2000). Rozmezí v měřených vzorcích hornin č. 1–4 je 3.94 $\epsilon^{107}\text{Ag}$.

Na základě této bakalářské práce vyvstaly nové otázky analytické i interpretační otázky: Jak moc ovlivňuje poměr Pd ve standardu výsledný poměr $^{107/109}\text{Ag}$? Jaká je optimální koncentrace Ag pro stabilitu a intenzitu signálu? Jaké další materiály bude vhodné analyzovat? Odpovědi budou hledány v navazující diplomové práci. Chtěla bych se věnovat pokračování vývoje metodiky měření izotopů stříbra a zpřesnění výsledků měření, díky lepší kalibraci standardu. Takto použitá metodika bude vylepšena a aplikována na větší množství a širší spektrum vzorků. Kromě hornin a archeologických nálezů mincí se bude jednat i o enviromentální vzorky, např. houby.

Seznam použité literatury

- Albarède, F., Blichert-Toft, J., Rivoal, M., and Telouk, P., 2016, A glimpse into the Roman finances of the Second Punic War through silver isotopes: *Geochemical Perspectives Letters*, p. 127–137, <http://www.geochemicalperspectivesletters.org/article1613>.
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., and Nichols, M.C., 2005, *Handbook of Mineralogy*: Chantilly, Mineralogical Society of America, <http://www.handbookofmineralogy.org/>.
- Arapov, J.A., Bojcov, V.J., Česnokov, N.I., Djakovov, A.V., Halbrštát, J., Jakovjenko, A.M., Kolek, M., Komínek, J., Kozyrev, V.N., Kremčukov, G.A., Lažanský, M., Milovanov, I.A., Nový, V., and Šorf, F., 1984, *Československá ložiska uranu*: Praha, 368 pp p., https://scholar.google.cz/scholar?cluster=17925158736422067382&hl=cs&as_sdt=2005&sciodt=0,5.
- Barton, M.D., Kieft, C., Burke, E.A.J., and Oen, I.S., 1978, Uytendogaardtite, a new silver-gold sulfide: *Canadian Mineralogist*, v. 16, p. 651–657.
- Boyle, R.W., 1968, *The geochemistry of the silver and its deposits: With Notes on Geochemical Prospecting for the Element*: Ottawa, Geological Survey of Canada, 264 p.
- Carlson, R.W., and Hauri, E.H., 2001, Extending the ^{107}Pd - ^{107}Ag chronometer to low Pd/Ag meteorites with multicollector plasma-ionization mass spectrometry: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 1839–1848.
- Danielisová, A., 2017, *Oddělení archeologie krajiny a archeobiologie*: Archeologický ústav AV ČR.
- Desaulty, A.-M., Telouk, P., Albalat, E., and Albarède, F., 2011, Isotopic Ag–Cu–Pb record of silver circulation through 16th–18th century Spain: *Pnas*, v. 108, p. 1–6.
- Fries, R., Greßler, S., Simkó, M., Gázsó, A., Fiedeler, U., and Nentwich, M., 2010, *Nanosilver: NanoTrust-Dossier*, p. 1–8.

- Frueh, A.J., 1958, The Crystallography of Silver Sulfide, Ag₂S: Zeitschrift für Kristallographie, v. 110, p. 136–144,
<http://www.degruyter.com/view/j/zkri.1958.110.issue-1-6/zkri.1958.110.16.136/zkri.1958.110.16.136.xml> (accessed May 2017).
- Fukuyama, M., and Lee, D., 2010, Silver isotope variation in ore deposits by MC-ICP-MS
<http://adsabs.harvard.edu/abs/2010AGUFM.V51B2184F>:
- Goliáš, V., 2017, Rudní mikroskopie: Přírodovědecká fakulta Univerzita Karlova.
- Hauri, E.H., Carlson, R.W., and Bauer, J., 2000, The timing of core formation and volatile depletion in solar system objects from high-precision 107Pd-107Ag isotope systematics: Lunar and Planetary Science Conference, v. 31,
<http://adsabs.harvard.edu/abs/2000LPI....31.1812H> (accessed May 2017).
- Heslop, R.B., and Jones, K., 1982, Anorganická chemie: Praha, Nakladatelství technické literatury, 836 p.
- Chugaev, A. V., and Chernyshev, I. V., 2012, High-Noble Measurement of 107Ag/109Ag in Native Silver and Gold by Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICP-MS): Geochemistry International, v. 50, p. 899–910.
- Irisawa, K., and Hirata, T., 2006, Tungsten isotopic analysis on six geochemical reference materials using multiple collector-ICP-mass spectrometry coupled with a rhenium-external correction technique: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, p. 1387–1395, doi: 10.1039/b607945h.
- Junk, T., Laycock, A., and Renkämper, M., 2016, Silver Nanoparticle Tracing Using Stable Isotope Labelling and Multiple Collector ICP-MS (MC-ICP-MS), *in* London, Imperial College, p. 26, https://segh-brussels.sciencesconf.org/conference/segh-brussels/pages/Junk_Silver_nanoparticle.pdf (accessed May 2017).
- Kachlík, V., 2003, Geologický vývoj území České republiky: Praha, Ústav geologie a paleontologie, PřF UK a Správa úložišť radioaktivních odpadů (SÚRAO), 65 p.
- Kelly, W.R., and Wasserburg, G.J., 1978, Evidence for the existence of 107Pd in the early solar system: Geophysical Research Letters, v. 5, p. 1079–1082.

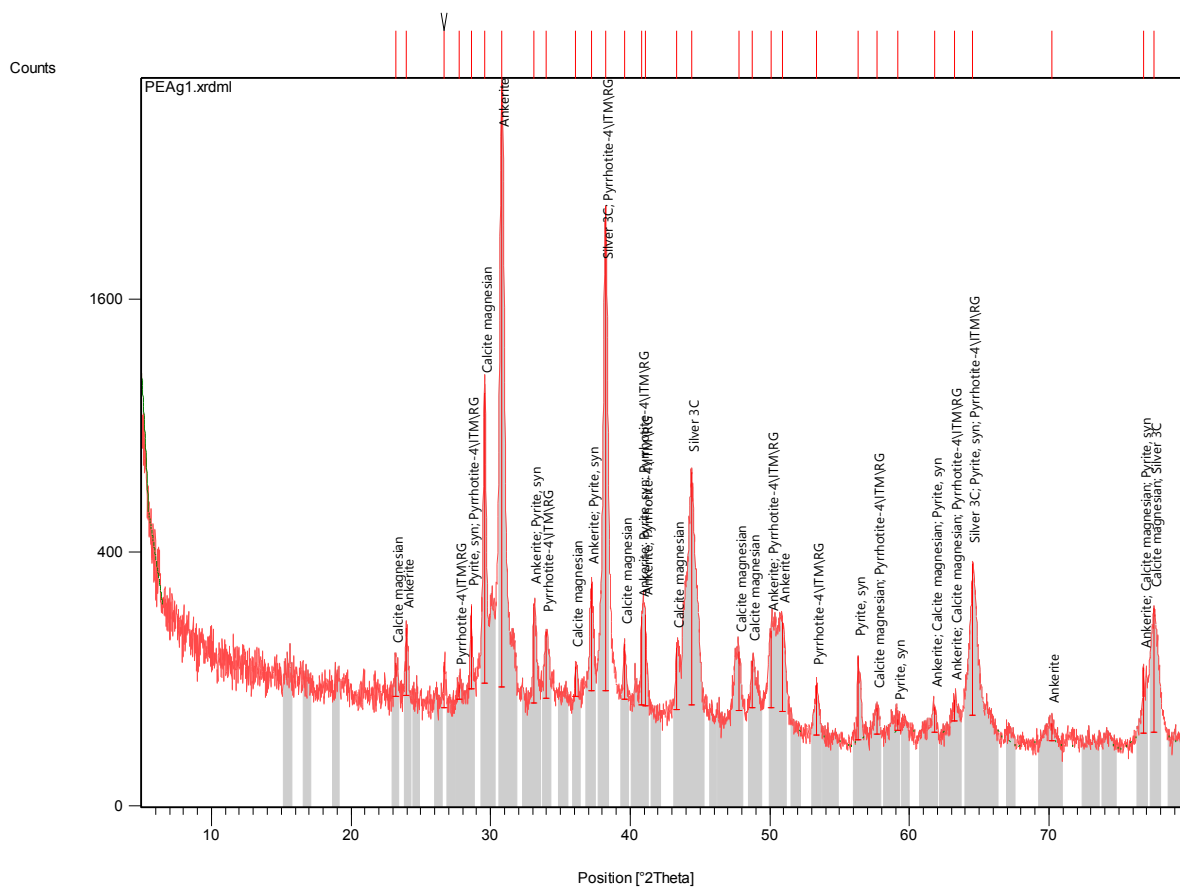
- Luo, Y., Celo, V., Dabek-Zlotorzynska, E., and Yang, L., 2012, Effects of precipitation and UV photolysis on Ag isotope ratio: experimental studies: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 27, p. 299–304, <http://xlink.rsc.org/?DOI=C1JA10291E> (accessed May 2017).
- Luo, Y., Dabek-Zlotorzynska, E., Celo, V., Muir, D.C.G., and Yang, L., 2010, Accurate and precise determination of silver isotope fractionation in environmental samples by multicollector-ICPMS: *Analytical Chemistry*, v. 82, p. 3922–3928.
- Matějka, D., Chadimová, V., Chvátal, M., and Kühn, J. Stříbro:, <https://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineral/stribro.html> (accessed April 2017).
- Mindat.org, 2000, <https://www.mindat.org/show.php?id=1365&ld=1> (accessed April 2017).
- Morávek, P., Aichler, J., Doškář, Z., Duda, J., Ďurišová, J., Hauk, J., Janatka, J., Kaleda, F., Klomínský, J., Květoň, P., Litochleb, J., Malec, J., Mrázek, I., Novák, F., et al., 1992, *Zlato v Českém masívu: Praha, Český geologický ústav*, 248 p.
- Pauliš, P., and Kopecký, S., 2012, *Minerály stříbra a jejich lokality v České republice: Martin Bartoš – KUTTNA*, 272 p.
- Rasberry, S.D., 1984, Standard Reference Material 978a: National Bureau of Standards, p. 2.
- Rosman, K.J.R., and Taylor, P.D.P., 1998, Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report): *Pure and Applied Chemistry*, v. 70, p. 217–235.
- ThermoScientific, 2011, Another step ahead in MC-ICP-MS: , p. 1–12, <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/BR30197-NEPTUNE-Plus-Multicollector-ICPMS-EN.pdf> (accessed April 2017).
- Vaněk, V., and Velebil, D., 2007, Staré hutnictví stříbra | Články | velebil.net: Stříbrná Jihlava, <http://www.velebil.net/clanky/hutnictvi-stribra/> (accessed April 2017).
- Woodland, S.J., Rehkämper, M., Halliday, A.N., Lee, D.C., Hattendorf, B., and Günther, D., 2005, Accurate measurement of silver isotopic compositions in geological materials including low Pd/Ag meteorites: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 2153–2163.

Přílohy

I. Naměřená data z RTG: vzorek PAg1 – 1

Pattern List:

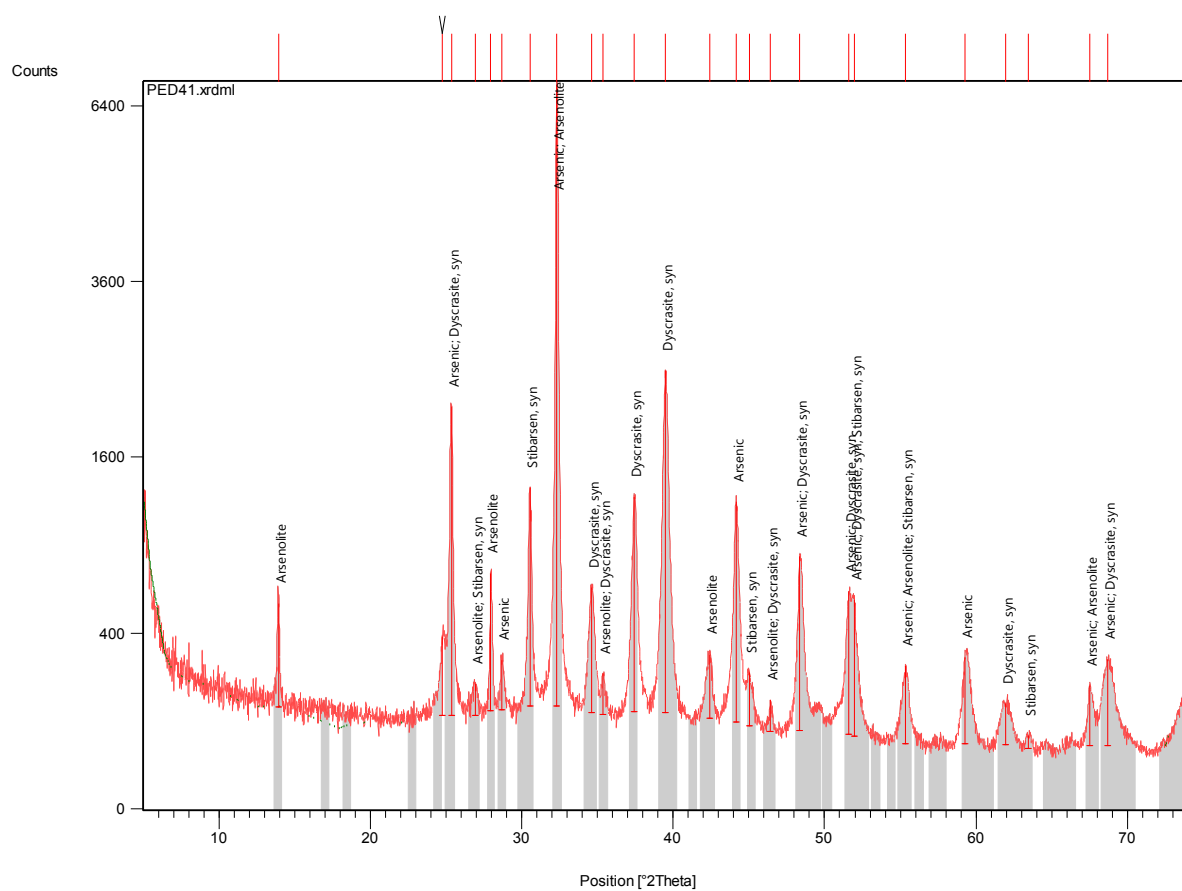
Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-012-0088	57	Ankerite	0.000	0.982	$\text{Ca}(\text{Mg}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}+2)(\text{CO}_3)_2$
*	01-086-2335	54	Calcite magnesian	0.000	0.340	$(\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936})(\text{CO}_3)$
*	01-087-0718	50	Silver 3C	0.000	0.625	Ag
*	00-006-0710	52	pyrites	0.000	0.044	FeS_2
*	00-024-0079	30	Pyrrhotite-4\ITM\RG	0.000	0.074	Fe_7S_8



II. Naměřená data z RTG: vzorek PDY1 – 2

Pattern List:

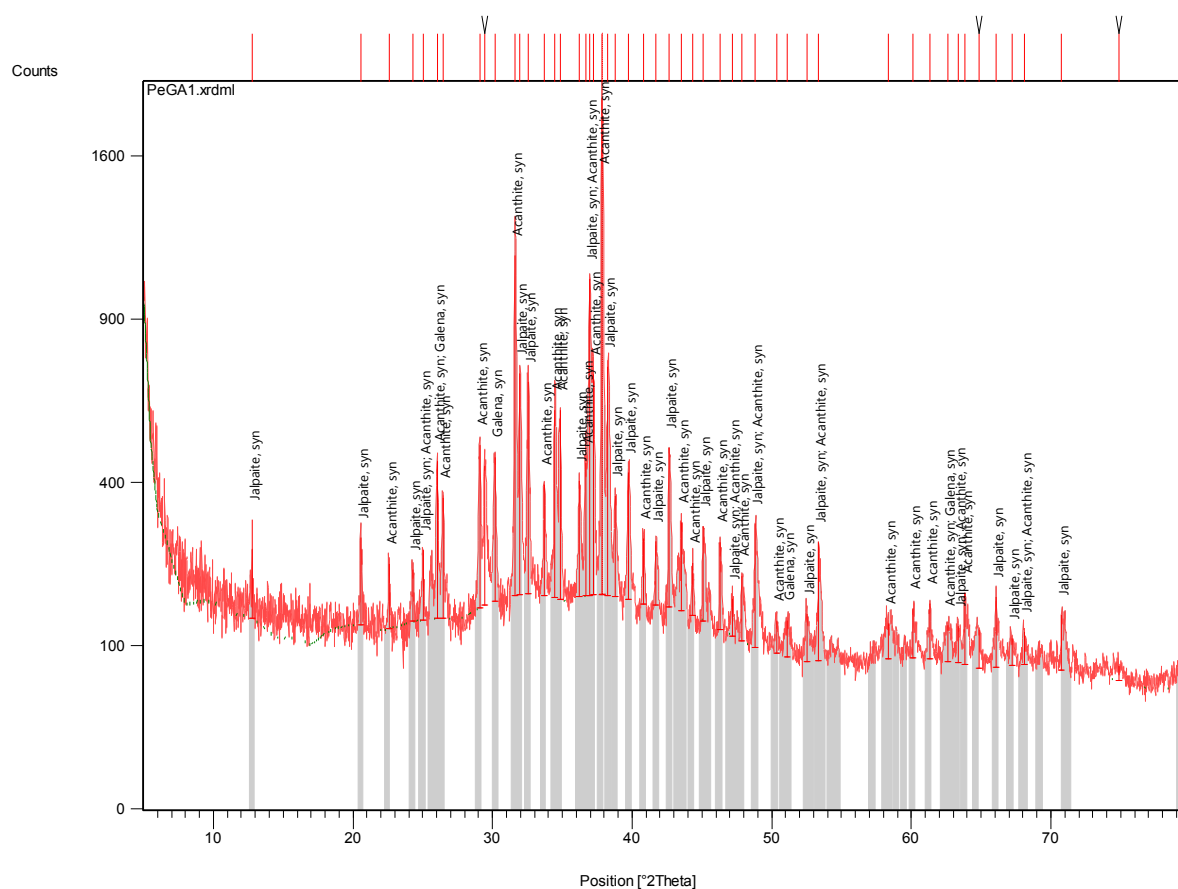
Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-072-1048	61	Arsenic	0.000	0.932	As
*	01-072-1333	46	Arsenolite	0.000	0.141	As ₂ O ₃
*	01-085-1340	54	Dyscrasite, syn	0.000	0.291	Ag ₃ Sb
*	01-089-2038	40	Stibarsen, syn	0.000	0.125	AsSb



III. Naměřená data z RTG: vzorek PGA1 – 3

Pattern List:

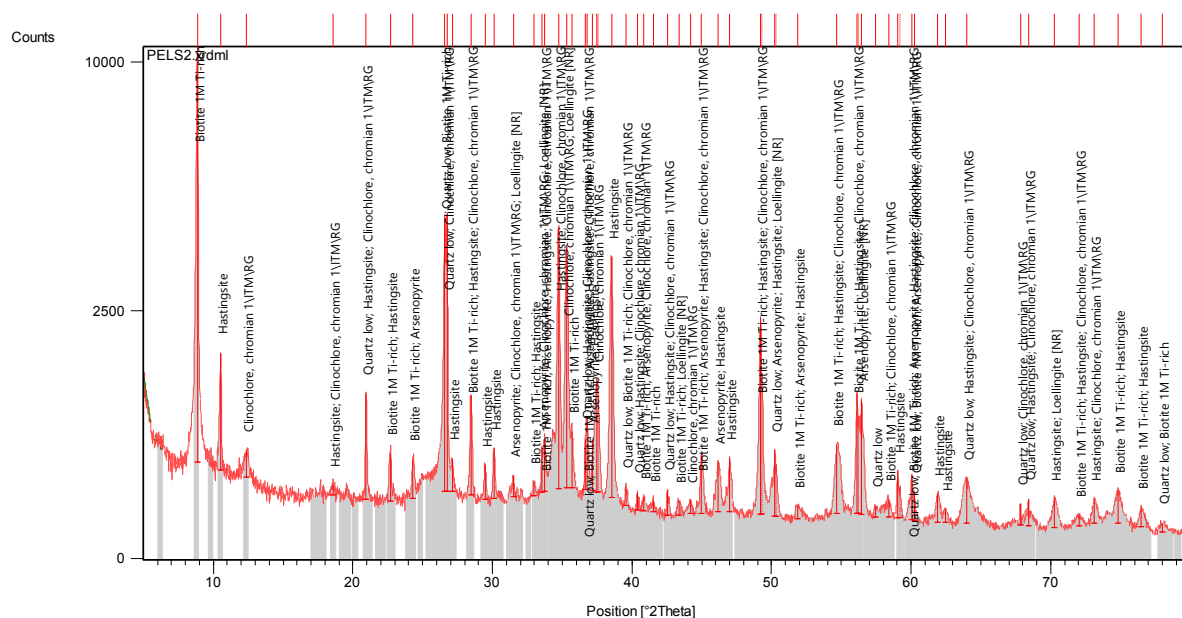
Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-012-0207	52	Jalpaite, syn	0.000	0.187	Ag ₃ Cu S ₂
*	00-014-0072	51	Acanthite, syn	0.000	0.124	Ag ₂ S
*	01-078-1055	35	Galena, syn	0.000	0.097	Pb S



IV. Naměřená data z RTG: vzorek PZS2 – 5

Pattern List:

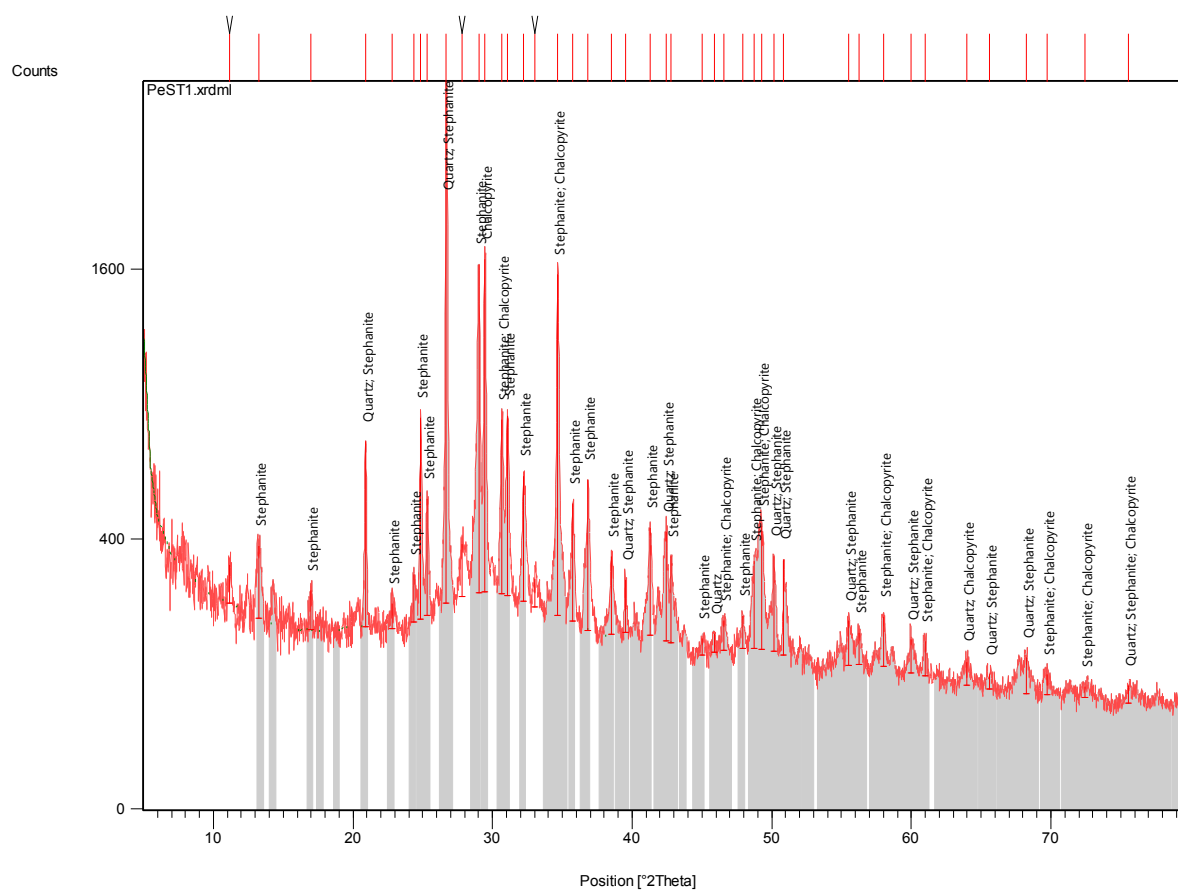
Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1629	50	Quartz low	0,000	0,328	Si O2
*	01-088-1899	36	Biotite 1M Ti-rich	0,000	0,249	K(Mg2.4Fe.46Ti.14)(Al1.14Si2.86O10)(OH)1.66F.2O.14
*	00-014-0218	46	Arsenopyrite	0,000	0,037	Fe As S
*	01-083-2055	29	Hastingsite	0,000	0,100	Na1.52 K0.64 Ca1.74 (Mg1.17 Fe2.96 Ti0.39 Al0.58)Si5.28 Al2.72O22.56(OH)1.44
*	01-072-1385	24	Clinochlore, chromian 1VTMARG	0,000	0,051	Mg5.1 Al1.2 Si3 Cr.7O10(OH)8
*	00-002-1077	21	Loellingite [NR]	0,000	0,061	Fe As2



V. Naměřená data z RTG: vzorek PST1 – 4

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-085-0798	68	Quartz	0.000	0.625	Si O ₂
*	01-072-1887	49	Stephanite	0.000	0.310	Ag ₅ Sb S ₄
*	01-083-0983	37	Chalcopyrite	0.000	0.344	Cu Fe S ₂



VI. Naměřená data z RTG: vzorek PZS1 – 6

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-005-0622	62	Dolomite	0,000	0,593	Ca Mg (CO ₃) ₂
*	01-088-0315	49	Magnetite, syn	0,000	0,195	Fe ₃ O ₄
*	00-029-0701	36	Clinocllore- 1\ITMRG#\IT#b\RG, ferroan	0,000	0,066	(Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
*	00-050-1625	28	Lizardite-1\ITTRG	0,000	0,048	(Mg,Al) ₃ [(Si,Fe) ₂ O ₅](OH) ₄
*	01-079-0251	22	Loellingite, syn	0,000	0,046	Fe As ₂
*	00-025-0645	22	Chrysotile	0,000	0,036	Mg ₃ [Si ₂ -xO ₅](OH) _{4-4x}

